

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-036627

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl.

H01L 35/16

C22C 1/02

C22C 1/04

C22C 12/00

C22C 28/00

H01L 35/34

(21)Application number : 10-204069

(71)Applicant : YAMAHA CORP

(22)Date of filing : 17.07.1998

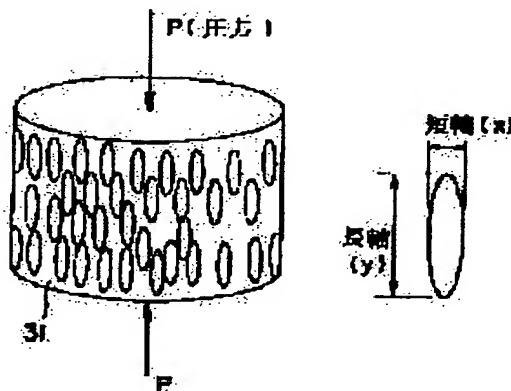
(72)Inventor : HORIO YUUMA  
YAMASHITA HIROYUKI  
HOSHI TOSHIHARU

## (54) THERMOELECTRIC MATERIAL AND THERMOELECTRIC TRANSFER ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoelectric material and a thermoelectric transfer element of very high performance index.

SOLUTION: At least one kind of element selected among Bi and Sb, at least one kind of element selected among Te and Se, and at least one kind of element selected among I, Cl, Gh, Br, Ag, and Cu, are comprised. With a crystal system having a major axis y in pressurized direction at solidification/ molding, an aspect ratio  $D/d$  which is a ratio between an average crystal particle size  $D$  of the major axis y of crystal grain and an average crystal particle size  $d$  of the minor axis x is at least 3 while the average crystal particle size  $D$  for the minor axis being 10  $\mu\text{m}$  or less and the average crystal particle size  $D$  of the major axis being 30  $\mu\text{m}$  or less. The crystal grain is a re-crystallized grain, which is obtained by solidification/molding a thin piece manufactured by a liquid quenching method after it is thermally treated in an inert gas or hydrogen gas after crushing or without crushing. Related to the thermoelectric transfer element, the thermoelectric material is fitted with an electrode so that a current flows parallel to the major axis.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.06.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-36627

(P2000-36627A)

(43) 公開日 平成12年2月2日 (2000. 2. 2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 35/16		H 0 1 L 35/16	4 K 0 1 8
C 2 2 C 1/02	5 0 1	C 2 2 C 1/02	5 0 1 E
	5 0 3		5 0 3 N
1/04		1/04	E
12/00		12/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-204069

(22) 出願日 平成10年7月17日 (1998. 7. 17)

(71) 出願人 000004075

ヤマハ株式会社

静岡県浜松市中沢町10番1号

(72) 発明者 堀尾 裕磨

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社内

(72) 発明者 山下 博之

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社内

(74) 代理人 100090158

弁理士 藤巻 正憲

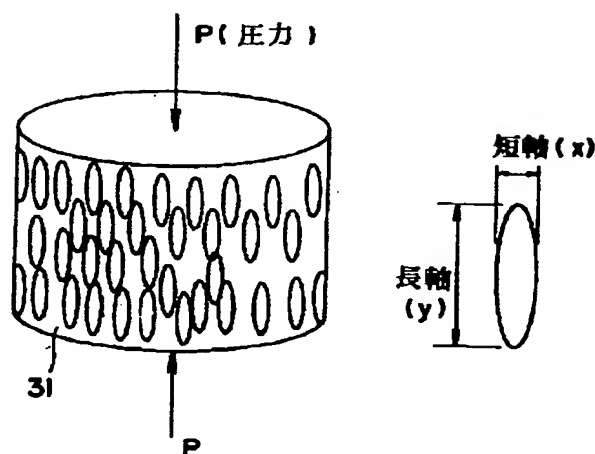
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電材料及び熱電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 性能指数が極めて高い熱電材料及び熱電変換素子を提供する。

【解決手段】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とを有し、必要に応じて、I、Cl、Hg、Br、Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含む組成を有する。そして、固化成形時の押圧方向に長軸が伸びた結晶組織を有し、この結晶粒の長軸の平均結晶粒径Dと短軸の平均結晶粒径dとの比であるアスペクト比D/dが3以上であり、短軸の平均結晶粒径dが10 μm以下、長軸の平均結晶粒径Dが30 μm以下である。この結晶粒は、再結晶粒であり、液体急冷法によって作製された薄片を粉砕し又は粉砕せずに不活性ガス中又は水素ガス中で熱処理した後に固化成形して得られるものである。熱電変換素子は、上記熱電材料に、長軸と平行に電流が流れるように電極を取り付けたものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有し、固化成形時の押圧方向に長軸が延びた結晶組織を有し、この結晶粒の長軸の平均結晶粒径Dと短軸の平均結晶粒径dとの比であるアスペクト比D/dが3以上であり、短軸の平均結晶粒径dが10μm以下、長軸の平均結晶粒径Dが30μm以下であることを特徴とする熱電材料。

【請求項2】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、I、Cl、Hg、Br、Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有し、固化成形時の押圧方向に長軸が延びた結晶組織を有し、この結晶粒の長軸の平均結晶粒径Dと短軸の平均結晶粒径dとの比であるアスペクト比D/dが3以上であり、短軸の平均結晶粒径dが10μm以下、長軸の平均結晶粒径Dが30μm以下であることを特徴とする熱電材料。

【請求項3】 前記結晶粒は、再結晶粒であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱電材料。

【請求項4】 液体急冷法によって作製された薄片を粉碎し又は粉碎せずに固化成形して得られるものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の熱電材料。

【請求項5】 液体急冷法によって作製された薄片を粉碎し又は粉碎せずに不活性ガス中又は水素ガス中で熱処理した後に固化成形して得られるものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の熱電材料。

【請求項6】 前記請求項1乃至5のいずれか1項に記載の熱電材料に、前記長軸と平行に電流が流れるように電極を取り付けたことを特徴とする熱電変換素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱電発電及び及び熱電冷却等に応用される熱電変換素子及びそれに使用される熱電材料に関し、特に、性能指数を向上させることができる熱電材料及び熱電変換素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 熱電材料として、一方向凝固材と焼結材とがある。一方向凝固材は、以下のようにして作製される。まず、石英管内に原料を挿入し、石英管の端部を溶断して原料を石英管内に封入し、その後、石英管を管状炉内に入れて原料を溶解し、管状炉を揺動して原料融液を攪拌する。次いで、管状炉内に温度勾配を付け、結晶方位を配向させつつ融液を凝固させる。これにより、凝固組織が一方向に延びた一方向凝固材が得られる。

【0003】 また、焼結材は、凝固した材料を粉碎し、

ホットプレス等により固化成形する。この場合に、ホットプレスの圧力方向と垂直の方向に低抵抗の結晶方位（a軸）が成長するため、このa軸方向に電流を流すように、電極付けして熱電素子及びこの複数の熱電素子からなる熱電モジュールを組み立てる。

【0004】 図9は固化成形される熱電材料の結晶粒とホットプレス方向を示す模式図である。熱電材料1はホットプレスにより固化成形された場合、ホットプレスの方向に直交する方向に結晶粒2の結晶構造のa軸側が成長し、ホットプレスの方向に平行な方向に結晶粒2の結晶構造のc軸側が成長する。熱電材料は一般的に、構造上異方性を有しているため、図9に示すように、ホットプレスによって、結晶粒2のc軸方向よりもa軸方向に成長が進行する。これにより、この結晶粒2の粒径は数mm程度まで成長し、アスペクト比は5以上になる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述の従来の熱電材料は、結晶粒が数mm以上になり、へき開性があるため、機械的な衝撃に対して脆いという欠点がある。また、従来の熱電材料は、熱伝導率が高い。熱電材料の性能指数Zは、そのゼーベック係数を $\alpha$  ( $\mu \cdot V/K$ )、比抵抗を $\rho$  ( $\Omega \cdot m$ )、熱伝導率を $\kappa$  ( $W/m \cdot K$ )としたとき、下記数式1に示すように表される。

## 【0006】

$$【数1】 \quad Z = \alpha^2 / (\rho \times \kappa)$$

この数式1から明らかなように、熱伝導率 $\kappa$ が高いと、性能指数Zが低くなる。従って、熱伝導率 $\kappa$ が高い場合は、性能の向上に限界がある。

【0007】 また、従来の熱電材料は、粉末の大きさが結晶粒の大きさに等しい。一般的に、結晶粒の粒径が大きくなるほど熱伝導率 $\kappa$ は大きくなると共に、比抵抗 $\rho$ は小さくなり、粒径が小さくなるほど熱伝導率 $\kappa$ が小さくなると共に、比抵抗 $\rho$ は大きくなる。しかし、粒径の影響は熱伝導率よりも比抵抗の方が小さいため、熱伝導率 $\kappa$ を小さくするために、結晶粒を微細化することが性能指数Zの向上のために有効であるが、従来、粉末粒径と結晶粒径とが同一であるので、結晶粒の微細化には限界がある。しかも、粉碎時に、粉末表面の酸化及び不純物の混入があり、これにより、比抵抗が増大するため、性能指数が低下してしまう。

【0008】 本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、性能指数が極めて高い熱電材料及び熱電変換素子を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る熱電材料は、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有し、固化成形時の押圧方向に長軸が延びた結晶組織を有し、この結晶粒の長軸の平均結晶粒径Dと短軸の平均結晶粒径dとの

比であるアスペクト比 $D/d$ が3以上であり、短軸の平均結晶粒径 $d$ が $10\mu\text{m}$ 以下、長軸の平均結晶粒径 $D$ が $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0010】本発明に係る他の熱電材料は、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、I、Cl、Hg、Br、Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有し、固化成形時の押圧方向に長軸が延びた結晶組織を有し、この結晶粒の長軸の平均結晶粒径 $D$ と短軸の平均結晶粒径 $d$ との比であるアスペクト比 $D/d$ が3以上であり、短軸の平均結晶粒径 $d$ が $10\mu\text{m}$ 以下、長軸の平均結晶粒径 $D$ が $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0011】これらの熱電材料において、前記結晶粒は、再結晶粒であることが好ましく、また、本発明の熱電材料は、液体急冷法によって作製された薄片を粉砕し又は粉砕せずに固化成形するか、又は液体急冷法によって作製された薄片を粉砕し又は粉砕せずに不活性ガス中又は水素ガス中で熱処理した後に固化成形することにより、製造することができる。

【0012】更に、本発明に係る熱電変換素子は、これらの熱電材料に、前記長軸と平行に電流が流れるように電極を取り付けたことを特徴とする。

【0013】本発明においては、短軸及び長軸の平均結晶粒径を夫々所定値以下に規定し、更に、結晶粒の長軸粒径 $D$ と短軸の結晶粒径 $d$ との比として表されるアスペクト比 $D/d$ を3以上に規定する。そして、本発明においては、この長軸が固化成形時の押圧方向に延びている。

【0014】而して、本願発明者等は、本発明と同じ組成系の熱電材料を既に提案した（特開平10-51037号公報）。しかし、この公報に記載された熱電材料は、結晶粒の平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以下であると共に、平均アスペクト比が1乃至3であることを特徴とするものである。このアスペクト比は、本発明の場合と異なり、固化成形時の押圧方向が短軸である場合のものであり、この公報の図10に示されているように、プレス方向（c軸）よりもそれに直交する方向（a軸）の方が長い。これはこの公報の明細書の段落0032の記載から明らかである。このように、この従来技術は、アスペクト比が1乃至3であるというように、この公報の従来技術の欄に記載された従前の技術よりも等軸粒に近づけたものであるが、しかし、その方位性自体は、従前の技術と同様に、a軸の方がc軸よりも長いものであった。

【0015】本発明はこの従来の概念から脱皮し、固化成形時の押圧方向（c軸）が長軸の方向になるように、固化成形及び熱処理等を工夫し、この押圧方向の長軸の結晶粒径 $D$ と短軸の結晶粒径 $d$ の比 $D/d$ で規定されるアスペクト比を3以上と大きくしたものである。これに

より、性能指数が極めて大きな熱電材料を得ることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳細に説明する。液体急冷法により熱電材料の箔を製造することができ、この作製した箔はそれ自体が粉末のように微細である場合がある。このような微細でない場合は、得られた箔を粉砕し、粉末とする。このようにして、液体急冷法により得られた熱電材料の粉末は、その内部に高密度の歪み及び欠陥が導入されている。この急冷箔においては、水素ガスの還元雰囲気中で熱処理したり、ホットプレス又は押出成形等の固化成形する際に、歪み又は欠陥が核となって微細な再結晶粒が粉末（箔）の内部に析出する。この結晶粒の粒界（界面）は不純物濃度が低いために、比抵抗（ $\rho$ ）を低く保持したまま、粒界によるフォノン散乱を増加させて熱伝導率（ $\kappa$ ）を低減することができる。これにより、性能指数（ $Z$ ）を著しく向上させることができる。

【0017】更に、この急冷箔中の歪みを利用した結晶は、固化成形時に加圧方向と平行の方向に長軸が偏倚し、加圧方向と垂直の方向に短軸が偏倚して、アスペクト比が大きな結晶粒として成長し、又は再結晶する特徴を有する。この場合に、長軸方向の比抵抗（ $\rho$ ）値が短軸方向の比抵抗（ $\rho$ ）値よりも著しく低下するため、この方向の性能指数が高くなる。従って、熱電変換素子として、熱電モジュールに組み立てる際には、加圧方向と平行の方向、即ち長軸方向に電流が流れるように電極を取り付けることが必要である。

【0018】本実施例においては、Bi、Sb及びTeからなる組成物にTeを添加して製造された熱電材料を使用しているが、他の種々の組成を有する熱電材料を使用しても、同様の効果を得ることができる。例えば、本発明において、熱電材料としては、Bi及びSbのいずれか一方又は両方と、Te及びSeのいずれか一方又は両方とからなるものを使用することができる。また、熱電材料としては、前記組成の他に、I、Cl、Hg、Br、Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素が添加されているものも使用することができる。

【0019】次に、上述の熱電材料の製造方法について説明する。図1は液体急冷法により熱電材料の粉末を製造する方法を示す。銅製ロール12を回転させつつ、その頂部15に、石英ノズル11内に貯留した熱電材料の溶湯13をArガスにより加圧して供給する。これにより、溶湯13が銅製ロール12に接触して急冷され、急冷薄帯14となってロール12の回転により送り出される。

【0020】図2はガスアトマイズ法により急冷粉末を製造する方法を示す。溶湯保持するつぼ21はその底部に出湯孔27が設けられており、つぼ21内に貯留した

溶湯をこの出湯孔27から流出させるようになっている。このつぼ21から出湯した溶湯は溶湯細流24となって流下する。そして、つぼ21の底面には噴霧ノズル23が支架されており、このノズル23から高压ガスの気流22が溶湯細流24に向けて噴出されるようになっている。これにより、この気流22が溶湯細流24に交差する粉化点25にて溶湯が気流22により冷却されると共に粉碎され、粉末26が生成する。

【0021】これらの図1に示す液体急冷法により急冷されて得られた急冷薄帯14又は図2に示すガスアトマイズ法により急冷粉末26は、次いで、水素ガス中又はArガス中で熱処理される。この熱処理条件は、例えば、温度が200乃至500℃、時間が2乃至24時間である。

【0022】その後、薄帯14又は粉末26を必要に応じて粉碎し、分級して粒度を揃える。そして、適度な粒度範囲の粉末を図3に示すように円柱状の型31内に装入し、加熱した熱間で円周面を拘束した状態で軸方向に圧力Pを印加し、ホットプレスする。これにより、プレス方向（押圧方向）に長軸が揃い、押圧方向に直交する方向に短軸が揃った結晶粒を有する結晶組織の熱電材料が固化成形される。

【0023】この場合に、粉末の粒度、熱処理条件等を調整することにより、長軸の平均結晶粒径が30μm以下、短軸の平均結晶粒径が10μm以下であると共に、長軸粒径Dと短軸粒径dとの比D/dが3以上である熱電材料を得ることができる。

【0024】例えば、具体的な製造条件の一例としては、まず、所望の組成を有する熱電材料の溶湯を、例えば、単ロール法により、10<sup>3</sup>乃至10<sup>6</sup>（K/秒）で急冷する液体急冷法により薄膜化し、又は粉末状とする。この際、熱電材料の低抵抗結晶方位を制御成長させるために、ロール（例えば、銅製）の表面温度を80℃以下に維持する。また、この薄膜をそのままの状態か、又は粉碎しても片の厚さ以外の部分の平均結晶粒径が50μmを超える粒径となるように分級し、これを固化成形する。固化成形は、例えば、圧力を100乃至4000kgf/cm<sup>2</sup>、温度を300乃至500℃として、真空又はArガス雰囲気中で15乃至180分間、ホットプレスする。これにより、上述の条件の熱電材料を製造することができる。

【0025】

【実施例】次に、本発明の熱電材料を製造し、その特性を本発明の範囲から外れる比較例と比較した結果について説明する。図4は横軸に長軸の平均結晶粒径をとり、縦軸に比抵抗ρと熱伝導率κとの積（これは性能指数の逆数に比例する）をとって、両者の関係を示すグラフ図である。使用した熱電材料の組成は、Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub>に5重量%のTeを添加したP型のものである。この組成の熱電材料を単ロールの液体急冷法により急冷し

た。ロール回転速度は42m/秒である。得られた薄帯をホットプレスにより380℃に30分間加熱し、4tonf/cm<sup>2</sup>の圧力を印加して固化成形した。得られた結晶粒のアスペクト比は4であった。なお、性能指数の計算に使用するゼーベック係数αは182〜195μ・V/Kである。

【0026】この図4から明らかなように、長軸の平均結晶粒径が30μm以下の場合に、ρ×κが低いものであった。図5はこのρ×κの値から性能指数Zを算出したものである。この図5に示すように、性能指数Zは、長軸の平均結晶粒径が30μm以下の場合に、極めて高くなる。

【0027】図6は横軸に短軸の平均結晶粒径をとり、縦軸にρ×κをとって、両者の関係を示すグラフ図である。この熱電材料の組成は、Bi<sub>1.9</sub>Sb<sub>0.1</sub>Te<sub>2.85</sub>Se<sub>0.15</sub>に0.06重量%のSbI<sub>3</sub>を添加したN型のものである。この組成の熱電材料を単ロールの液体急冷法により急冷した。ロール回転速度は2m/秒である。得られた薄帯をホットプレスにより430℃に30分間加熱し、4tonf/cm<sup>2</sup>の圧力を印加して固化成形した。得られた結晶粒のアスペクト比は3.2であった。なお、性能指数の計算に使用するゼーベック係数αは175〜183μ・V/Kである。

【0028】この図6から明らかなように、短軸の平均結晶粒径が10μm以下の場合に、ρ×κが低いものであった。図7はこのρ×κの値から性能指数Zを算出したものである。この図7に示すように、性能指数Zは、短軸の平均結晶粒径が10μm以下の場合に、極めて高くなる。

【0029】次に、図8を参照して平均結晶粒径のアスペクト比による性能指数の影響について説明する。図8は横軸にアスペクト比をとり、縦軸に加圧平行方向の比抵抗ρをとって、両者の関係を示すグラフ図である。使用した熱電材料は、Bi<sub>0.45</sub>Sb<sub>1.55</sub>Te<sub>3</sub>に2重量%のTeを添加したものである。そして、この材料の平均結晶粒径は長軸が10〜30μm、短軸が3〜10μmである。この図6から明らかなように、アスペクト比が3以上の場合に、加圧方向に平行の方向の比抵抗ρが大きく低下する。この比抵抗ρが低下するということは、前述の数式1から明らかなように、性能指数Zが向上することを意味する。

【0030】これらの図4乃至8からわかるように、熱電材料のアスペクト比及び平均結晶粒径を適切に調整することにより、熱電材料の性能指数を向上させることができる。

【0031】次に、種々の条件で熱電材料を作製し、その熱電特性を求めた結果について説明する。まず、種々の組成を有する熱電材料を製造し、平均結晶粒径及び平均アスペクト比を測定した。次いで、これらの実施例及び比較例のサンプルについて、加圧方向に平行の方向に

ついて、比抵抗 $\rho$ 、熱伝導率 $\kappa$ 及びゼーベック係数 $\alpha$ から性能指数 $Z$ を算出した。その結果を下記表1（実施例）及び表2（比較例）に示す。

【0032】

【表1】

実施例	組 成	長軸の平均結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	短軸の平均結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	結晶粒のアスペクト比	加圧方向と平行方向の物性			
					$\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\rho$ ( $\times 10^{-3} \Omega\text{m}$ )	$\kappa$ ( $\text{W/mK}$ )	$Z$ ( $\times 10^{-3} 1/\text{K}$ )
1	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{重量}\% \text{Te}$	28	7	4	181	0.78	1.1	3.82
2	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	18	3	6	175	0.79	0.98	3.96
3	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$	20	5	4	194	0.92	1.07	3.82
4	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3 + 4\text{重量}\% \text{Te}$	16	5	3.2	205	1.13	0.96	3.87
5	$\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.1\text{重量}\% \text{HgBr}_2$	30	5	6	-199	1.08	0.93	3.94
6	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.65}\text{Se}_{0.35} + 0.15\text{重量}\% \text{CuI}$	21	6	3.5	-179	0.83	0.98	3.94
7	$\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.1\text{重量}\% \text{HgCl}_2$	17	4	4.3	-204	1.12	0.96	3.87
8	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.65}\text{Se}_{0.35} + 0.12\text{重量}\% \text{AgI}$	19	4.8	4	-199	0.97	1.07	3.82

【0033】

【表2】

比較例	組 成	長軸の平均結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	短軸の平均結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	結晶粒のアスペクト比	加圧方向と平行方向の物性			
					$\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\rho$ ( $\times 10^{-3} \Omega\text{m}$ )	$\kappa$ ( $\text{W/mK}$ )	$Z$ ( $\times 10^{-3} 1/\text{K}$ )
9	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{重量}\% \text{Te}$	54	7	6	179	0.84	1.51	2.53
10	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	18	16	1.13	185	0.87	1.15	3.42
11	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$	6	5	1.2	198	1.28	0.89	3.44
12	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3 + 4\text{重量}\% \text{Te}$	16	10	1.6	205	1.25	0.98	3.43
13	$\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.1\text{重量}\% \text{HgBr}_2$	52	5	10.4	-185	1.01	1.42	2.39
14	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.65}\text{Se}_{0.35} + 0.15\text{重量}\% \text{CuI}$	21	18	1.2	-198	1.01	1.12	3.46
15	$\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.1\text{重量}\% \text{HgCl}_2$	8	5	1.6	-212	1.5	0.88	3.4
16	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.65}\text{Se}_{0.35} + 0.12\text{重量}\% \text{AgI}$	19	15	1.2	-203	1.23	0.97	3.45

上記表1に示すように、本発明の特許請求の範囲の請求項1又は2に規定する条件を満たす実施例1～8の場合には、性能指数 $Z$ が $3.82 \times 10^{-3} (1/\text{K})$ 以上であり、極めて高いものであった。これに対し、表2に示すように、本発明の範囲から外れる比較例9～16の場合には、性能指数 $Z$ は高々 $3.46 \times 10^{-3} (1/\text{K})$ であり、本発明の実施例よりも低いものである。この比較例の中で、平均結晶粒径が長軸及び短軸とも $50 \mu\text{m}$ 以下の材料は、前述の特開平10-51037号公報に記載の発明の範囲に入るものであるが、これは、本発明のように性能指数 $Z$ が $3.82 \times 10^{-3} (1/\text{K})$ 以上とまではいかないが、いずれも $3.4 \times 10^{-3} (1/\text{K})$ を超えるものであった。

【0034】熱電材料を使用してペルチェモジュール（熱電素子）を作製する場合、この素子性能は主として最大温度差（ $\Delta T_{\text{max}}$ ）と最大吸熱量とで表すことができる。例えば、熱電材料の性能指数が $3.4 \times 10^{-3} (1/\text{K})$ であるとき、この熱電材料を使用して得られた熱電素子の最大温度差（ $\Delta T_{\text{max}}$ ）は $70 (\text{K})$ 以上、最大吸熱量は $8 (\text{W}/\text{cm}^2)$ 以上の能力となる。これは、室温から $10 (\text{K})$ の温度差を設ける場合に、従来の熱電素子と比較して、その消費電力を30%削減することができることを示している。これにより、CCDの冷却、半導体レーザーの温度調節及び高集積CPUの冷却等によって誤動作を防止するために応用することができ、消費電力を低減することができる。

【0035】また、性能指数が $3.8 \times 10^{-3}$  (1/K)を超えると、 $\Delta T_{\max}$ は75 K以上、最大吸熱量は $10 \text{ W/cm}^2$ 以上の能力で、室温から10 Kの温度差を設ける場合に、従来素子と比較して、消費電力を38乃至40%削減できる。これにより、電子冷却式の小型冷凍庫の製造が可能となる。

#### 【0036】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、熱電材料の結晶粒の長軸及び短軸の平均結晶粒径及びアスペクト比を規定しているので、 $3.8 \times 10^{-3}$  (1/K)以上の高い性能指数を有する熱電材料を得ることができる。また、この熱電材料に対して長軸の方向に電流が流れるように電極を取り付けたので、本発明の熱電素子は極めて優れた熱電特性を発揮する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】液体急冷法による熱電材料の製造方法を示す図である。

【図2】ガスアトマイズ法による熱電材料の製造方法を示す図である。

【図3】ホットプレスによる固化成形方法を示す図である。

【図4】横軸に熱電材料の結晶粒の長軸の平均結晶粒径をとり、縦軸にプレス方向の $\rho \times \kappa$ をとって、長軸の平

10

均結晶粒径と $\rho \times \kappa$ との関係を示すグラフ図である。

【図5】横軸に熱電材料の結晶粒の長軸の平均結晶粒径をとり、縦軸にプレス方向の性能指数 $Z$ をとって、長軸の平均結晶粒径と性能指数 $Z$ との関係を示すグラフ図である。

【図6】横軸に熱電材料の結晶粒の短軸の平均結晶粒径をとり、縦軸にプレス方向の $\rho \times \kappa$ をとって、短軸の平均結晶粒径と $\rho \times \kappa$ との関係を示すグラフ図である。

【図7】横軸に熱電材料の結晶粒の短軸の平均結晶粒径をとり、縦軸にプレス方向の性能指数 $Z$ をとって、短軸の平均結晶粒径と性能指数 $Z$ との関係を示すグラフ図である。

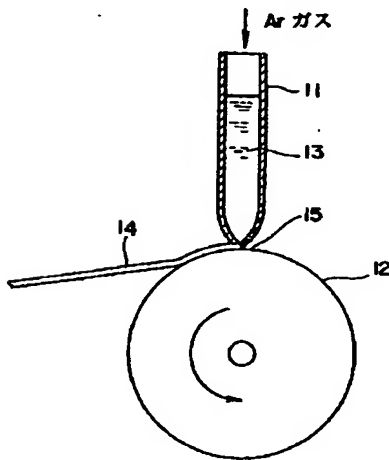
【図8】横軸に熱電材料の結晶粒径のアスペクト比をとり、縦軸にプレス方向の比抵抗 $\rho$ との関係を示すグラフ図である。

【図9】固化成形される熱電材料の結晶粒とホットプレス方向を示す模式図である。

#### 【符号の説明】

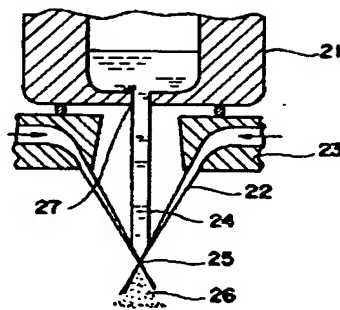
1；熱電材料、2；結晶粒、11；石英ノズル、12；銅製ノズル、13；溶湯、14；急冷薄帯、21；溶湯保持るつば、22；高圧ガス、23；噴霧ノズル、24；溶湯細流、25；粉化点、26；粉末、31；型

【図1】



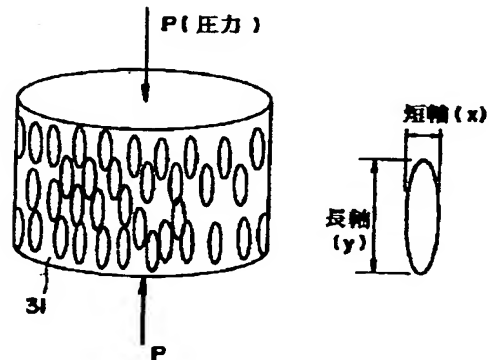
11；石英ノズル  
12；銅製ノズル  
13；溶湯  
14；急冷薄帯

【図2】

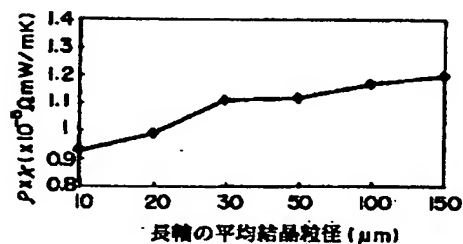


21；溶湯保持るつば  
22；高圧ガス  
23；噴霧ノズル  
24；溶湯細流  
25；粉化点  
26；粉末

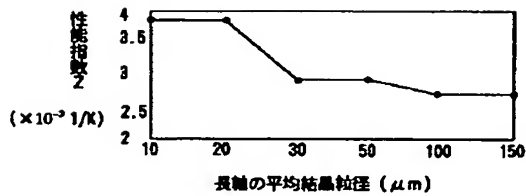
【図3】



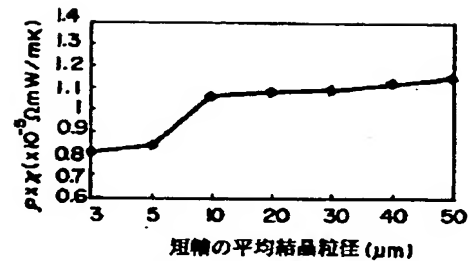
【図4】



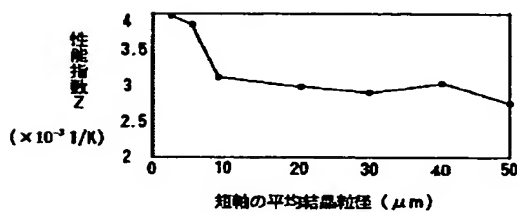
【図5】



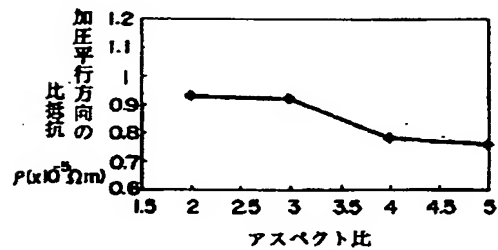
【図6】



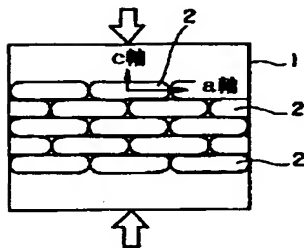
【図7】



【図8】



【図9】



## 【手続補正書】

【提出日】平成10年11月10日（1998. 11. 10）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0015】本発明はこの従来の概念から脱皮し、固化成形時の押圧方向が長軸の方向となるように、固化成形及び熱処理等を工夫し、この押圧方向の長軸の結晶粒径Dと短軸の結晶粒径dの比D/dで規定されるアスペクト比を3以上と大きくしたものである。これにより、性能指数が極めて大きな熱電材料を得ることができる。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0017】更に、急冷溶中の歪みを利用した結晶は、固化成形時に加圧方向と平行の方向に長軸が偏倚して、アスペクト比が大きな結晶粒として成長し、又は再結晶する特徴を有する。この場合に、長軸方向の比抵抗（ $\rho$ ）値が短軸方向の比抵抗（ $\rho$ ）値よりも著しく低下するため、この方向の性能指数が高くなる。従って、熱電変換素子として、熱電モジュールに組み立てる際には、加圧方向と平行の方向、即ち長軸方向に電流が流れるように電極を取り付けることが必要である。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図9

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【図9】従来技術の固化成形される熱電材料の結晶粒とホットプレス方向を示す模式図である。



フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム (参考)
C 2 2 C 28/00		C 2 2 C 28/00	B
H 0 1 L 35/34		H 0 1 L 35/34	
(72)発明者 星 俊治		Fターム (参考)	4K018 BA01 BA02 BA20 BB04 BB06
静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式			BB10 BC01 BC08 CA29 CA31
会社内			KA32